Über die Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen: Dibenzylamin, p-Ditolylamin und Benzyl-p-tolylamin und einige Derivate derselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

EINER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

Hugo Hammerich

aus Berlin.

BERLIN 1891.

Buchdruckerei von C. Berg, Alte Jacobstrasse 35.

Über die Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen: Dibenzylamin, p-Ditolylamin und Benzyl-p-tolylamin und einige Derivate derselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

EINER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

Hugo Hammerich

aus Berlin.

BERLIN 1891.

Buchdruckerei von C. Berg, Alte Jacobstrasse 35.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Referent:

Herr **Professor R. Nietzki.**

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

A. Einleitung 9

B. Experimenteller Teil:

Dibenzylharnstoffchlorid 19
Phenyldibenzylharnstoff 20
p. Tolyldibenzylharnstoff 22
Tribenzylharnstoff 22
Tetrabenzylharnstoff 23
Isobutyldibenzylharnstoff 24
Ditolylharnstoffchlorid 24
Phenylditolylharnstoff 27
Tritolylharnstoff 27
Benzylditolylharnstoff 28
Tetratolylharnstoff 28
Isobutylditolylharnstoff 29
Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid 30
Phenylbenzyl-p-tolylharnstoff 31
p. Ditolyl(2,4)-Benzylharnstoff 32
Dibenzyl(1,4)-p. tolylharnstoff 32
Dibenzyl(1,3)-Ditolylharnstoff 33
Isobutylbenzyl-p-tolylharnstoff 34
Tetrabenzyloxamid 35
Dibenzylcarbaminsäureäthylester 37
Dibenzylcyankohlensäureamid-Silbercyanid 38
Tetratolyloxamid 42
Ditolylcarbaminsäureäthylester 43
Ditolylcyankohlensäureamid-2 Silbercyanid 44
Dibenzyl(1,3)-Ditolyl(2,4)-oxamid 45
Benzyl-p-tolylcarbaminsäureäthylester 47
Verhalten von Silbercyanid zu Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid 48
Einwirkung von Natriumurethan auf Dibenzylharnstoffchlorid 50

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0060

A. Einleitung.

Unter Carbaminsäure- oder Harnstoffchloriden versteht man eine Reihe von Verbindungen, welche sich von dem Körper $CO\begin{cases}Cl\\NH_2\end{cases}$ ableiten, in dem die H-Atome desselben durch Alkyle ersetzt sind.

Die Kenntniss dieser Verbindungen verdanken wir Michler[1]) welcher zuerst das Diphenylharnstoffchlorid durch Einwirkung von Phosgen auf Diphenylamin darstellte:

$$2\,NH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} = CO\begin{cases}N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}\\Cl\end{cases} + (C_6H_5)_2\,NH\text{-}HCl$$

Derselbe war es auch, welcher das Phenylmethylharnstoffchlorid, aus Methylanilin und Phosgen, das Phenyläthylharnstoffchlorid, aus Aethylanilin und Phosgen, und das Dimethylharnstoffchlorid aus Dimethylamin und Phosgen gewonnen hat.

Michler[2]) studirte ferner die Einwirkung von Ammoniak und verschiedener fetter und aromatischer Amine auf die Harnstoffchloride, wodurch er zwei- bis vierfach substituirte Harnstoffe erhielt.

Ueberhaupt zeichnen sich die Harnstoffchloride allgemein durch ihre leichte Reactionsfähigkeit gegenüber den Aminen aus, da das Cl-Atom nur ausserordentlich lose gebunden ist; dies erhellt auch schon daraus, dass die meisten Harnstoffchloride bei längerem Stehen an der Luft durch Aufnahme von Wasser unter Salzsäureabspaltung zersetzt werden.

---

[1]) Michler, Berichte chem. Ges. VIII, 1665.

[2]) Ber. chem. Ges. IX, 396.

Die Zahl der von Michler aus den verschiedenen Harnstoffchloriden dargestellten Harnstoffe ist eine mannigfache; so z. B. gewann er unsymmetr. Diphenylharnstoff, Triphenylharnstoff, Diphenyltolylharnstoff, Diäthylphenylharnstoff, Dimethylphenylharnstoff u. a.

Interessant ist es auch, dass er der erste war, welcher tetrasubstituirte Harnstoffe erhielt.

Als Michler Ammoniak auf Phenylmethylharnstoffchlorid einwirken liess, erhielt er nicht seiner Annahme gemäss, den unsymmetrischen Phenylmethylharnstoff, sondern das

$$\text{Dimethylcarbanilid } CO\begin{cases} NC_6H_5CH_3 \\ NC_6H_5CH_3, \end{cases}$$

was sich dadurch erklärt, dass der zuerst entstandene unsymmetr.

$$\text{Phenylmethylharnstoff } CO\begin{cases} N\begin{cases} C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} \\ NH_2 \end{cases}$$

mit einer zweiten Menge Ammoniak zunächst Harnstoff und Methylanilin gebildet hat:

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} \\ NH_2 \end{cases} + NH_3 = CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + NH(CH_3C_6H_5),$$

und dass das letztere sich mit dem noch vorhandenen unsymmetrischen Phenylmethylharnstoff zu dem Dimethylcarbanilid umgesetzt hat:

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} \\ NH_2 \end{cases} + NH(CH_3\text{-}C_6H_5) = CO\begin{cases} NCH_3C_6H_5 \\ NCH_3C_6H_5 \end{cases} + NH_3.$$

Eine ähnliche Erscheinung zeigte auch das im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebene

$$\text{Dibenzylharnstoffchlorid } CO\begin{cases} N(CH_2C_6H_5)_2 \\ Cl \end{cases}$$

dem Anilin gegenüber, indem zuerst an Stelle des verlangten

Dibenzylphenylharnstoffs $CO\langle^{N(CH_2 C_6 H_5)_2}_{NH - C_6 H_5}$,

welcher nach der Gleichung:

$$CO\langle^{N(CH_2 C_6 H_5)_2}_{Cl} + 2\ C_6 H_5 NH_2$$

$$= CO\langle^{N(CH_2 C_6 H_5)_2}_{NH - C_6 H_5} + C_6 H_5 NH_2 \cdot HCl,$$

hätte entstehen müssen,

symmetrischer Diphenylharnstoff $CO\langle^{NH - C_6 H_5}_{NH - C_6 H_5}$

erhalten wurde, dessen Bildungsweise aus folgender Formel ersichtlich ist:

$$CO\langle^{N(CH_2 C_6 H_5)_2}_{NH - C_6 H_5} + C_6 H_5 NH_2 = CO\langle^{NH - C_6 H_5}_{NH - C_6 H_5} + NH(CH_2 C_6 H_5)_2.$$

Der Dibenzylphenylharnstoff wurde dann durch Einwirkung der beiden obengenannten Agentien bei bedeutend niedrigerer Temperatur gewonnen.

Nachdem Michler einmal den oben beschriebenen Weg zur Darstellung der Harnstoffchloride gezeigt hatte, wurde das Studium derselben von andern Seiten fortgesetzt, und die Einwirkung des Phosgens auf die mannigfaltigsten primären und sekundären Amine untersucht.

Bei dieser Gelegenheit gelang es W. Hentschel[1]), eine neue Synthese der Cyanate der Wissenschaft zu eröffnen. Derselbe erhielt nämlich durch Behandeln von salzsaurem Anilin mit Phosgen das Phenylcyanat $CO\,N\,C_6 H_5$:

$$COCl_2 + C_6 H_5 NH_2 \cdot HCl = CO\,N\,C_6 H_5 + 3\ HCl.$$

Gattermann und Schmidt[2]), welche salzsaures Methylamin und salzsaures Aethylamin mit Phosgen behandelten, in der Voraussetzung, Methyl- und Aethylcyanat darzustellen,

[1]) Ber. chem. Ges. XVII, 1284.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 244, 29—76.

fanden diese Synthese scheinbar nicht bestätigt, indem sie statt der Cyanate Methyl- und Aethylharnstoffchlorid erhielten, nach der Gleichung:

$$COCl_2 + CH_3NH_2 \cdot HCl = CO\begin{cases} NH \cdot CH_3 \\ Cl \end{cases} + 2\ HCl,$$

$$COCl_2 + C_2H_5NH_2 \cdot HCl = CO\begin{cases} NH \cdot C_2H_5 \\ Cl \end{cases} + 2\ HCl.$$

Bei näherer Untersuchung wurde dieser merkwürdige Widerspruch zwischen den eben beschriebenen Erfahrungen und den Angaben Hentschels jedoch dadurch erklärt, dass die Bildung der Cyanate nur bei den primären aromatischen Aminen vor sich geht, während die aliphatischen Amine diese Reaction nicht zeigen, sondern mit Phosgen, wie oben beschrieben, Harnstoffchloride bilden.

Ein weiterer Schritt in der Kenntnis der letzteren beruhte in der Darstellung des

$$\text{Harnstoffchlorides } CO\begin{cases} NH_2 \\ Cl \end{cases}$$

selbst. Gattermann[1]) gewann dasselbe durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei 400°:

$$COCl_2 + NH_4Cl = CO\begin{cases} NH_2 \\ Cl \end{cases} + 2\ HCl.$$

Derselbe war es auch, welcher eine neue Synthese der Säureamide lehrte[2]), indem er die Harnstoffchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen behandelte:

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ Cl \end{cases} + C_6H_6 = C_6H_5CONH_2 + HCl.$$

Und zwar liess er folgende Körper auf einander wirken:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Harnstoffchlorid} \\ \text{Aethylharnstoffchlorid}\end{array}\right\} \text{auf Benzol}$$

---

[1]) Ber. chem. Ges. XX, 858.

[2]) Daselbst XX, 858.

Harnstoffchlorid
Methylharnstoffchlorid } auf Toluol
Aethylharnstoffchlorid
Harnstoffchlorid auf Cumol
„ „ o. m. p. Xylol
„ „ Durol
„ „ Naphtalin
„ „ Aethylnaphtalin
„ „ Acenaphten
„ „ β. Thiotolen
„ „ Metathioxen
„ „ Trimethylthioxen.

Er erhielt dadurch die entsprechenden Säureamide, aus welchen er leicht die dazu gehörigen Säuren darstellen konnte.

Ferner untersuchte Gattermann das Verhalten der Harnstoffchloride zu Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wodurch er ebenfalls Säureamide erhielt, nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_6H_5OCH_3 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown CONH_2\end{matrix} + HCl.$$

Eine andere wichtige Reaction sollten die Harnstoffchloride mit Alkoholen zeigen, indem dadurch die sogenannten Urethane, d. h. Ester der Carbaminsäure gebildet wurden.

Substituirte Derivate derselben finden sich auch im experimentellen Teil dieser Arbeit dargestellt, indem hier statt der Alkohole jedoch Natriumalkoholat angewandt wurde:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_2H_5ONa = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Lässt man bei diesem Prozess das Harnstoffchlorid im Überschuss in Reaction treten, so werden keine Urethane, sondern Allophansäureester gebildet:

$$2\,CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_2H_5OH = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\cdot COO\,C_2H_5\end{matrix} + 2HCl$$

So liess Gattermann die verschiedensten aromatischen und fetten Alkohole auf die Harnstoffchloride wirken. Auch

Thiophenol, $C_6 H_5 SH$, zeigte den analogen Verlauf der Reaction.

In dem experimentellen Teil dieser Arbeit habe ich nun noch einige neue Reactionen der Harnstoffchloride den bereits bekannten hinzugefügt und zwar erhielt ich durch Condensation von zwei Molekülen Harnstoffchlorid mit Natrium tetrasubstituirte Oxamide, welche bis jetzt noch nicht dargestellt sind, wenigstens habe ich keine Angaben darüber in der Litteratur gefunden.

Sehr interessant und merkwürdig erwies sich das Verhalten der drei isomeren Harnstoffchloride gegen Silbercyanid.

Die grosse Affinität des Silbers zum Chlor machte es wahrscheinlich, dass das Cyansilber mit den Harnstoffchloriden in der Weise reagiren würde, dass unter Bildung von Chlorsilber das Cl-Atom durch die CN-Gruppe ersetzt würde und substituirte Cyankohlensäureamide, welche noch gänzlich unbekannt sind, entstünden. Wie die Reaktion jedoch in der That verlaufen ist, findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben.

Es sei mir nun noch zum Schluss der Einleitung gestattet, einiges über die Darstellungsweise und Eigenschaften der drei sekundären Basen: Dibenzylamin, p. Ditolylamin und Benzyl-p.-tolylamin zu sagen.

Das Dibenzylamin, $(CH_2 \cdot C_6 H_5)_2 NH$, wurde zuerst von Limpricht[1]) dargestellt und näher characterisirt. Jedoch sagt derselbe in seiner Abhandlung, dass bereits Canizzaro[2]) das Dibenzylamin als eine Beimengung des von ihm dargestellten Benzylamins vermutete.

Limpricht verfuhr zur Gewinnung des Dibenzylamins folgendermassen:

2 Mol. alkoholischen Ammoniaks werden mit 1 Mol. Benzylchlorid 24 Stunden lang auf 100° erhitzt Das Reactionsproduct, welches Mono-, Di- und Tribenzylamin enthält, wird zunächst von der grössten Menge Weingeist und

---

[1]) Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. 144, 304.

[2]) Canizzaro, daselbst, Supp. Band IV, 25.

Ammoniak befreit. Darauf wird es mit Wasser behandelt, und der darin unlösliche Teil mit heissem Alkohol aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheiden sich zuerst Krystalle von salzsaurem Tribenzylamin aus, während das Filtrat zunächst nach der Concentration ein Gemenge von salzsaurem Tri- und salzsaurem Dibenzylamin und später das letztere Salz in fast reinem Zustande liefert. Das salzsaure Dibenzylamin wird darauf in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, wodurch die Base in Freiheit gesetzt wird. Beim Ausschütteln mit Äther geht dieselbe in Lösung und wird aus dieser nach dem Verdunsten des Äthers und Trocknen über Schwefelsäure rein erhalten.

Das Dibenzylamin stellt ein vollkommen farbloses, jedoch häufig etwas gelb gefärbtes, ölartiges Liquidum dar. Es besitzt das spez. Gew. 1,033 und ist in Alkohol und Äther leicht löslich, wird dagegen von Wasser nicht aufgenommen. Bei raschem Erhitzen destilliren kleine Mengen bei ca. 300°, grössere Quantitäten werden beim Destilliren zersetzt.

Ausser der oben beschriebenen Darstellungsmethode entsteht das Dibenzylamin noch nach folgenden Reactionen:

1) Man leitet HCl-Gas über trockenes Tribenzylamin bei 250°:

$$N(C_7H_7)_3 + HCl = NH(C_7H_7)_2 + C_7H_7Cl.$$

2) Man erhitzt Tribenzylamin mit Wasser und Jod auf 120° und

3) Man erhitzt Tribenzylamin mit Wasser und Brom.[1])

Das p. Ditolylamin wurde zuerst von G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut[2]) dargestellt, indem dieselben salzsaures p. Toluidin mit p. Toluidin in geschlossenen Gefässen unter einem Druck von 4–5 Atmosphären auf 210—240° erhitzten. Das Reactionsproduct, das aus einem Gemenge von salzsaurem Toluidin, freiem Toluidin und Farbstoffen besteht, wurde mit Wasser und Salzsäure behandelt und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Äther die Farbstoffe beseitigt.

---

[1]) Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. 144, 313.

[2]) Daselbst 140, 344.

Die reine Base ist ein fester, krystallinischer Körper, dessen Schmelzpunkt bei 79° und dessen Siedepunkt zwischen 355—360° liegt. Das Ditolylamin wird von den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht aufgenommen.

Das Benzyl-p-tolylamin ist bis jetzt noch nicht dargestellt, wenigstens fehlen Angaben darüber in der Litteratur.

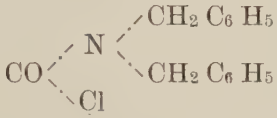
Zu seiner Gewinnung wurde folgendermassen verfahren:

1 Mol. Benzylchlorid wurde mit 2 Mol. p. Toluidin ca. 3 Stunden im Einschlussrohr auf 180° erhitzt und das Reactionsproduct darauf mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, wodurch das salzsaure Benzyltolylamin zersetzt und die freie Base ausgeschieden wurde. Dieselbe wurde mit Äther extrahirt und nach dem Verdunsten des letzteren, die ungefähr berechnete Menge alkoholischer Oxalsäurelösung hinzugefügt. Das ausgeschiedene oxalsaure Benzyltolylamin wurde vom Alkohol mittelst Absaugens getrennt und darauf so lange mit Äther gewaschen, bis es völlig weiss geworden war. Nachdem nun das oxalsaure Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit concentrirter Natronlauge versetzt worden war, wurde die abgeschiedene Base mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb das Benzyltolylamin als ein dunkelbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum, welches von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers aufgenommen wird.

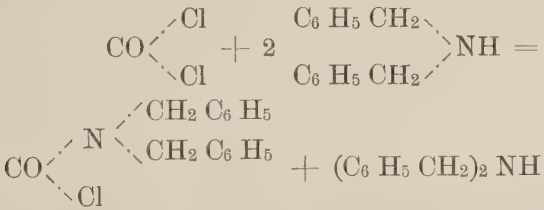
Auf eine nähere Untersuchung desselben konnte nicht eingegangen werden.

B. Experimenteller Theil.

Dibenzylharnstoffchlorid $C_{15}\,H_{14}\,NOCl$.



Zur Darstellung des Dibenzylharnstoffchlorides wurden 25 g (2 Mol.) Dibenzylamin in einer geräumigen Flasche, welche mittelst eines gut eingeschliffenen Glasstöpfels verschliessbar war, in der ungefähr 8—10fachen Menge Benzol gelöst und mit ca. 40 ccm (1 Mol.) 20prozentiger toluolischer Phosgenlösung, unter Abkühlen in kaltem Wasser versetzt. Es schied sich sofort nach Zusatz des Phosgens unter lebhafter Erwärmung der Flasche, ein fester weisser Körper: salzsaures Dibenzylamin aus, nach der Gleichung:



sodass das Ganze zu einem festen Brei wurde. Nach ungefähr eintägigem Stehen wurde das salzsaure Salz mittelst Absaugens von dem Flüssigen getrennt, und das letztere zur Verjagung des Benzols auf dem Wasserbade erwärmt. Es resultirte ein gelblich gefärbtes Öl, das im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrte.

Dasselbe wurde zur Reinigung der fractionirten Destillation unterworfen und der zwischen 250 und 270° übergehende Teil besonders aufgefangen. Unter heftiger Salzsäureentwicklung destillirte ein gelbes Liquidum von äusserst stechendem

Geruch; dasselbe erstarrte im Chlorcalciumexsiccator zu einer butterähnlichen Masse. Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1976 g Subst. gaben 0,1273 g AgCl, entsprechend 0,0315 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
15,94 %	13,7 % Cl.

Da dieser Körper mithin nicht das gewünschte Harnstoffchlorid sein konnte, so wurde das aus der Behandlung von Dibenzylamin mit Phosgen nach der Verjagung des Benzols resultirende Öl direct einer Cl-Bestimmung unterworfen:

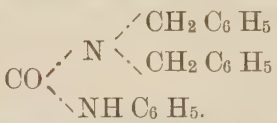
0,1971 g Subst. gaben 0,1064 g AgCl entsprechend 0,0263 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 13,34 %	13,7 %

Da diese Zahl der berechneten entsprach, so stellte mithin dieses Öl das verlangte Dibenzylharnstoffchlorid dar.

Dasselbe bildet ein gelbes ölartiges Liquidum von aromatischem, etwas stechendem Geruch. Bei längerem Stehen an der Luft wird es teilweise unter Ausscheidung von salzsaurem Dibenzylamin zersetzt. Beim Kochen mit Wasser ist die Zersetzung eine vollständige.

Phenyldibenzylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O$.



5 g (1 Mol.) Dibenzylharnstoffchlorid wurden mit 3,6 g (2 Mol.) Anilin versetzt, die Mischung in Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur völligen Verdunstung des Alkohols erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu einem festen Brei. Derselbe wurde mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des entstandenen salzsauren Anilins gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurde ein in kleinen weissen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, welcher bei 223—225° schmolz und der unschwer als symmetrischer Diphenylharnstoff erkannt wurde.

Weith[1]) giebt den Schmelzpunkt desselben als bei 235° liegend an.

Während nämlich die Reaction nach folgender Gleichung hätte verlaufen sollen:

$$CO\begin{cases} N\,C_{14}\,H_{14} \\ Cl \end{cases} + 2\,C_6\,H_5\,NH_2 =$$

$$CO\begin{cases} N\,C_{14}\,H_{14} \\ NH\,C_6\,H_5 \end{cases} + C_6\,H_5\,NH_2 - H\,Cl,$$

so ist sie in der That in dem Sinne vor sich gegangen, dass auf den zuerst entstandenen Phenyldibenzylharnstoff sofort ein zweites Molekül Anilin eingewirkt und damit Diphenylharnstoff gebildet hat:

$$CO\begin{cases} N\,C_{14}\,H_{14} \\ NH - C_6\,H_5 \end{cases} + C_6\,H_5\,NH_2 =$$

$$CO\begin{cases} NH\,C_6\,H_5 \\ NH - C_6\,H_5 \end{cases} + (C_6\,H_5\,CH_2)_2\,NH.$$

Es erklärt sich hieraus zugleich der etwas zu niedrig gefundene Schmelzpunkt des Harnstoffs, indem derselbe jedenfalls durch Spuren von dem verlangten Phenyldibenzylharnstoff verunreinigt gewesen ist.

Ein fernerer Versuch, den gewünschten Harnstoff durch Verdunsten der ätherischen Lösung der beiden Agentien zu gewinnen, hatte kein Resultat, da eine Ausscheidung von Krystallen nicht bemerkt werden konnte.

Es wurden nun berechnete Mengen von Harnstoffchlorid und Anilin direkt ohne jedes Lösungsmittel auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Alsbald fand eine lebhafte Ausscheidung von Krystallen statt, bis das Ganze zu einem festen Brei erstarrt war. Nachdem das Reactionsproduct mit H Cl-haltigem Wasser ausgewaschen war, wurde der Phenyldibenzylharnstoff durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, als ein in kleinen seideglänzenden Nadeln krystallisirender, bei

[1]) Ber. chem. Ges. VIII, 821.

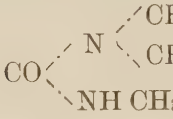
126—128° schmelzender Körper erhalten. Derselbe ist löslich in heissem Alkohol, in Aether (leicht), Benzol und Eisessig, ist dagegen unlöslich in Ligroin und Wasser.[1])

Analyse. N-Bestimmung.

0,1042 g Subst. gaben 8,2 ccm N. Bar. 758 mm. Temp. 17°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 9,14%	8,8%.

p. Tolyldibenzylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$.



Derselbe wurde durch Eindampfen der alkoholischen Lösungen von 5 g (1 Mol.) Harnstoffchlorid mit 4,2 g (2 Mol.) p. Toluidin und nachherigem Waschen des Reactionsproductes mit salzsäurehaltigem Wasser dargestellt.

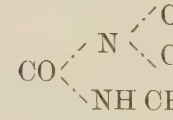
Der Harnstoff wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, als ein in kleinen prismatischen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 168—169° liegt. Er löst sich ausser in Alkohol noch in heissem Benzol und ziemlich leicht in Eisessig, aus welchem Lösungsmittel er in quadratischen Säulen krystallisirt. Ather, Ligroin und Wasser nehmen den Harnstoff nicht auf.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1808 g Subst. gaben 13,4 ccm N. Bar. 753 mm. Temp. 24°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,3%	8,5%.

Tribenzylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$.



[1]) Ich will hier noch bemerken, dass sämmtliche Schmelzpunkte in dieser Arbeit unkorrigirt angegeben sind.

Zur Darstellung des Harnstoffes wurden die alkoholischen Lösungen von 5 g (1 Mol.) Harnstoffchlorid und 4,2 g (2 Mol.) Benzylamin auf dem Wasserbade bis zur Verdunstung des Alkohols erhitzt, und der zurückgebliebene Krystallbrei nach dem Entfernen des gebildeten salzsauren Benzylamins wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Harnstoff stellt so einen in schönen, grossen prismatischen Säulen krystallisirenden Körper dar, dessen Schmelzpunkt bei 119—120° liegt.

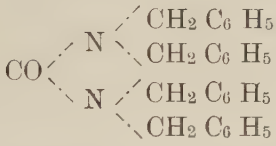
Er ist leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Äther, sehr schwer in Ligroin, dagegen ganz unlöslich in Wasser.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1685 g Subst. lieferten 13 ccm N. Bar. 750 mm. Temp. 23°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,66%	8,48%

Tetrabenzylharnstoff $C_{29}H_{28}N_2O$.



Erhitzt man die alkoholischen Lösungen von 5 g (1 Mol.) Harnstoffchlorid mit 7,6 g (2 Mol.) Dibenzylamin auf dem Wasserbade bis zur völligen Verdunstung des Alkohols, wäscht den resultirenden Krystallbrei mit salzsäurehaltigem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Alkohol um, so erhält man den gewünschten Harnstoff als ein in schönen hexagonalen Säulen krystallisirenden Körper. Schmelzpunkt 85°.

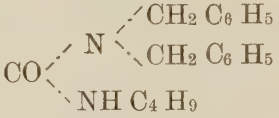
Derselbe ist leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Eisessig, ist fast unlöslich in Ligroin, dagegen völlig unlöslich in Wasser.

Analyse. N-Bestimmung.

0,2189 g Subst. gaben 13,2 ccm N. Bar. 759,5 mm. Temp. 22,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,7%	6,5%.

Isobutyldibenzylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$.



Lässt man die berechneten Mengen, nämlich 5 g (1 Mol.) Harnstoffchlorid und 2,82 g (2 Mol.) Isobutylamin direct auf einander einwirken, so scheidet sich unter äusserst lebhafter Reaction und beträchtlicher Wärmeentwickelung eine feste Masse ab, aus welcher nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser und öfterem Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol der gewünschte Harnstoff als ein in kleinen prismatischen Nadeln krystallisirender und bei 108—109° schmelzender Körper erhalten wurde.

Derselbe löst sich leicht in Äther, Benzol, Eisessig, warmen Alkohol und sehr schwer in Ligroin, wird dagegen von Wasser fast gar nicht aufgenommen.

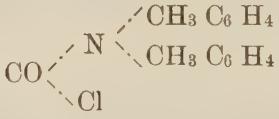
Analyse. N-Bestimmung.

0,2347 g Subst. gaben 20,7 ccm N. Bar. 768 mm. Temp. 25°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 10,007%	9,46%.

---

p-Ditolylharnstoffchlorid $C_{15}H_{14}NOCl$.



2 Mol. Ditolylamin wurden in überschüssigem Benzol gelöst und mit der berechneten Menge (1 Mol.) toluolischer Phosgenlösung versetzt. Es war selbst nach tagelangem Stehen keine Ausscheidung von salzsaurem Ditolylamin vor sich gegangen, was sich durch die Löslichkeit desselben in Benzol erklärt. Es wurde deshalb das letztere auf dem Wasserbade verdampft, und die zurückgebliebene Krystallmasse mit Äther extrahirt, wodurch der grösste Teil derselben in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol

gereinigt, und das vermeintliche Harnstoffchlorid als ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der bei ca. 115° nicht glatt schmolz und am Kupferoxydspahn in der Flamme eine starke Chlorreaction hervorrief.

Es wurde dieses Product einer Analyse unterworfen, die folgende Zahlen ergab:

C- und H-Bestimmung.

0,1968 g Subst. gaben 0,1091 g Wasser und 0,5151 g Kohlensäure, entsprechend 0,0121 g H und 0,1405 g C.

Gefunden:	Berechnet:
C = 71,4%	C = 69,3%
H = 6,14%	H = 5,8%

Cl-Bestimmung.

0,1391 g Subst. gaben 0,0767 g Ag Cl = 0,0121 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 8,7%	13,7%.

Da zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen, namentlich bezüglich der Chlorbestimmung, eine ziemlich bedeutende Differenz bestand, so lag die Vermutung nahe, dass das vermeintliche Harnstoffchlorid durch Beimengungen von salzsaurem Salz verunreinigt sei, herrührend daher, dass das letztere nicht völlig unlöslich in Äther sei.

Diesbezügliche angestellte Versuche bestätigten in der That diese Annahme. Während für gewöhnlich die salzsauren Salze der aromatischen Amine von Äther nicht aufgenommen werden, so ist also bei dem salzsauren Ditolylamin eine Ausnahme zu constatiren.

Es galt nun ein Lösungsmittel zu finden, welches das Harnstoffchlorid löst, sich dagegen indifferent gegen das salzsaure Salz verhält. Ein solches wurde in dem Ligroin gefunden und nun zur Darstellung des Ditolylharnstoffchlorides folgendermassen verfahren:

2 Mol. Ditolylamin wurden in Ligroin gelöst, und die berechnete Menge Phosgen gasförmig eingeleitet. Unter Erwärmung des Gefässes schied sich das salzsaure Salz aus, welches nach Beendigung der Reaction abfiltrirt wurde. Das Filtrat lieferte nach dem Verdunsten des Ligroins einen schön

krystallisirenden Körper, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde, und der constant bei 102—103,5° schmolz.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1262 g Subst. lieferten 6,2 ccm N. Bar. 767 mm. Temp. 22,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,7%	5,4%.

Cl-Bestimmung.

0,1736 g Subst. gaben 0,0986 g Ag Cl = 0,0244 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 14,05%	13,7%.

Eine zweite, bequemere Methode zur Gewinnung des Ditolylharnstoffchlorides, die namentlich die Anwendung des lästigen gasförmigen Phosgens vermeiden lässt und sich vorzüglich zur Darstellung grösserer Mengen des gewünschten Chlorides eignet, ist folgende:

Man versetzt das in einer geräumigen Flasche in Benzol gelöste Ditolylamin mit einer entsprechenden Menge concentrirter Natronlauge und fügt eine überschüssige Menge Phosgenlösung hinzu, sodass das durch die Natronlauge aus dem salzsauren Salz beim Schütteln freigemachte Ditolylamin immer genügend Phosgen zur Reaction vorfindet.

Anmerkung. Wendet man zuviel Phosgen oder Natronlauge an, so scheidet sich oft ein dicker Brei aus, welcher von einer teilweisen Zersetzung des Phosgens durch die Natronlauge herrührt, und der aus einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Chlornatrium besteht. Derselbe muss vor dem Trennen der Flüssigkeitsschichten im Scheidetrichter natürlich erst durch Filtriren entfernt werden.

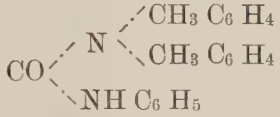
Es gelingt so, sämmtliches angewandtes Ditolylamin in Harnstoffchlorid umzuwandeln. Nachdem man das Ganze unter häufigem Umschütteln einen Tag lang hat stehen lassen, trennt man die beiden Flüssigkeitsschichten mittelst Scheidetrichters, verdunstet das Benzol und reinigt das zurückgebliebene Harnstoffchlorid durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das auf diese sowie auf die zuerst beschriebene Art dargestellte Ditolylharnstoffchlorid bildet einen in schönen

prismatischen Nadeln krystallisirenden Körper, der namentlich frisch bereitet, einen aromatischen, nicht gerade unangenehmen stechenden Geruch besitzt.

Das Ditolylharnstoffchlorid ist sehr leicht löslich in Äther und Benzol, weniger leicht in Eisessig und Ligroin, dagegen ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Phenyl-p-Ditolylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O$.



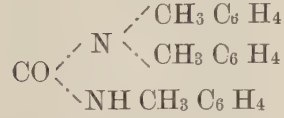
Da durch das Verdampfen der alkoholischen Lösungen von Anilin und Harnstoffchlorid eine Reaction nicht hervorgerufen werden konnte, so wurden zur Darstellung des Harnstoffes 5 g Harnstoffchlorid und 3,6 g Anilin mit einer geringen Menge Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch der Harnstoff als ein in schönen prismatischen Nadeln krystallisirender, bei 135—136° schmelzender Körper erhalten wurde. Derselbe ist löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, dagegen unlöslich in Ligroin und Wasser.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1856 g Subst. gaben 14,5 ccm N. Bar. 746 mm. Temp. 16°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,97%	8,85%.

Tri-p-tolylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$.



Der Harnstoff wird durch Verdampfen der alkoholischen Lösungen der berechneten Mengen Harnstoffchlorid und p-Toluidin

und nachherigem Auswaschen des Reactionsproductes mit HCl-haltigem Wasser erhalten.

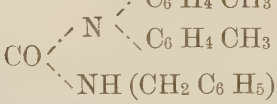
Der Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen prismatischen Nadeln, die bei 188—189° schmelzen. Er ist löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol, unlöslich dagegen in Äther, Ligroin und Wasser.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1913 g Subst. gaben 14,3 ccm N. Bar. 745 mm. Temp. 17,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,5%	8,5%.

Benzyl-p-Ditolylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$.



Beim directen Zusammenbringen von Benzylamin und Harnstoffchlorid findet eine äusserst lebhafte Reaction unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt.

Der Harnstoff wurde nach dem bekannten Verfahren durch Verdampfen der alkoholischen Lösung der beiden Agentien und nachherigem Auswaschen des Reactionsproductes mit HCl-haltigem Wasser gewonnen. Er stellt einen in schönen zugespitzten Säulen krystallisirenden Körper dar, welcher bei 136—137° schmilzt.

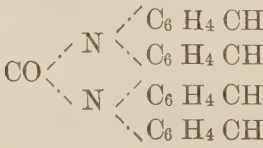
Der Harnstoff ist löslich in Alkohol, Aether (schwer), Benzol und Eisessig. Wasser und Ligroin nehmen denselben fast nicht auf.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1506 g Subst. lieferten 11,4 ccm N. Bar. 755 mm. Temp. 16°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,79%	8,86%.

Tetra-p-tolylharnstoff $C_{29}H_{28}N_2O$.



Zur Darstellung dieses Harnstoffes wurden 5 g Harnstoffchlorid mit 7,6 g Ditolylamin in alkoholischer Lösung im Einschlussrohr ca. 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Verdunsten des Alkohols mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, und der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wurde so der Harnstoff als ein in schönen prismatischen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der bei 78—80,5° schmilzt.

Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, schwer löslich dagegen selbst in heissem Wasser.

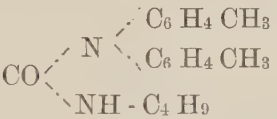
Auch auf die gewöhnliche Art, durch wiederholtes Verdampfen der alkoholischen Lösungen, entsteht der Harnstoff, wenn auch in weniger guter Ausbeute.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1091 g Subst. gaben 6,5 ccm N. Bar. 746 mm. Temp. 17,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,8%	6,5%.

Isobutyl-p-Ditolylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$.



Auch Isobutylamin wirkt ebenso wie Benzylamin schon direct auf das Ditolylharnstoffchlorid ein.

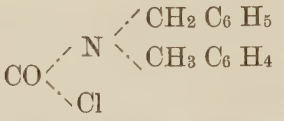
Der Harnstoff wurde durch Verdampfen der alkoholischen Lösung der beiden Körper gewonnen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Säulen, Schmp. 118—119°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, dagegen unlöslich in Ligroin und Wasser.

Analyse. N-Bestimmung.

0,126 g Subst lieferten 10,3 ccm N. Bar. 749 mm. Temp. 16,5°.

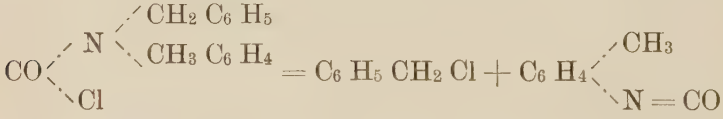
Gefunden:	Berechnet:
N = 9,4%	9,46%.

Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid $C_{15}H_{14}NOCl$.

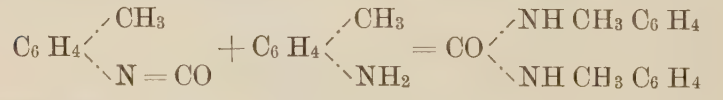


Zur Darstellung dieses Harnstoffchlorides wurde analog der Gewinnungsmethode des Dibenzylharnstoffchlorides verfahren.

25 g (2 Mol.) Benzyltolylamin wurden in einer mittelst gut geschliffenen Glasstöpsels verschliessbaren Flasche in wenig[1]) Benzol gelöst und unter Abkühlung in kaltem Wasser mit 40 ccm (ca. 1 Mol.) 20 procentiger toluolischer Phosgenlösung versetzt. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung des salzsauren Salzes, welches nach ungefähr 24 stündigem Stehen mittelst Absaugens von dem Flüssigen getrennt wurde. Das letztere hinterliess nach dem Verdunsten des Benzols ein stark chlorhaltiges Oel, das im Exsiccator nicht erstarrte. Beim Destilliren wurde es schon unterhalb 100° unter Salzsäureabspaltung zersetzt, indem gleichzeitig Tolylcyanat gebildet wurde, nach der Gleichung:



Zum Nachweis, dass das Cyanat in der That entstanden war, wurde das Destillat in Aether gelöst und mit einer ätherischen Lösung von p-Toluidin versetzt, wodurch sofort Ditolylharnstoff ausgeschieden wurde, welcher als solcher durch den Schmelzpunkt 262° leicht erkannt werden konnte:



[1]) Nimmt man zu viel Benzol, so findet nur eine teilweise Ausscheidung des salzsauren Salzes statt, welche erst beim Verdunsten des Benzols eine vollständige wird, sodass man das Oel alsdann nochmals filtriren muss.

Da also durch Destillation des zuerst gewonnenen Oeles eine eventuelle Reinigung desselben nicht bewirkt werden konnte, so wurde es nach dem Entfernen der letzten Spuren des etwa noch anhaftenden Benzols, direct analysirt.

Cl-Bestimmung.

0,2899 g Subst. gaben 0,1601 g AgCl, entsprechend 0,0395 g Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 13,6%	13,7%

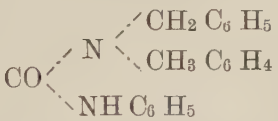
N-Bestimmung.

0,2539 g Subst. lieferten 13,1 ccm N. Bar. 762,5 mm. Temp. 20,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,9%	5,4%.

Es stellte somit dieses Oel das gewünschte Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid vor. Dasselbe ist dunkelbraun gefärbt und besitzt einen schwach aromatischen, in frisch bereitetem Zustande etwas stechenden Geruch; nach längerem Stehen wird es durch die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit unter Abscheidung von salzsaurem Salz teilweise zersetzt.

Phenylbenzyl-p-tolylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O$.



5 g Harnstoffchlorid wurden in Alkohol gelöst und nach Hinzufügen von 3,6 g Anilin auf dem Wasserbad bis zur Verdunstung des Alkohols erhitzt. Nachdem der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen war, wurde der Harnstoff durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Derselbe krystallisirt dimorph, und zwar in prismatischen Säulen und Blättchen. Schmp. 111—113°.

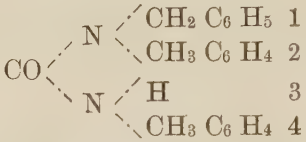
Der Harnstoff ist löslich in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol, dagegen unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1514 g Subst. lieferten 11,9 ccm N. Bar. 766 mm. Temp. 19°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 9,14%	8,85%.

p-Ditolyl (2,4)-Benzylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$.[1])



Der Harnstoff wurde durch Verdampfen der alkoholischen Lösungen von 5 g Harnstoffchlorid mit 4,2 g p-Toluidin und nachherigem Auswaschen des Rückstandes mit Wasser erhalten.

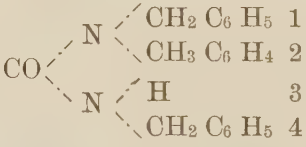
Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte der Körper constant den Schmelzpunkt 115°. Er krystallisirt in schönen glänzenden prismatischen Nadeln und löst sich leicht in Eisessig, Benzol, Aether und heissem Alkohol, ist dagegen in Wasser und Ligroin unlöslich.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1584 g Subst. lieferten 11,6 ccm N. Bar. 762,5 mm. Temp. 17°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,55%	8,5%.

Dibenzyl (1,4)-p-tolylharnstoff $C_{22}H_{22}N_2O$.

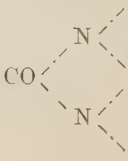


Der Harnstoff kann durch directe Einwirkung von Benzylamin auf das Harnstoffchlorid erhalten werden.

Derselbe krystallisirt aus Alkohol in abgestumpften quadratischen Säulen, deren Schmelzpunkt bei 83—85° liegt.

---

[1]) Ich bezeichne die 4 H-Atome der beiden Amido-Gruppen im Harnstoff $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4:



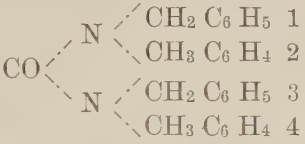
Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, wird dagegen von Ligroin und Wasser nicht aufgenommen.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1792 g Subst. gaben 13,2 ccm N. Bar. 760,5 mm. Temp. 25,5.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,25%	8,48%.

Dibenzyl (1.3)-Ditolyl (2,4) harnstoff $C_{29}H_{28}N_2O$.



Zur Darstellung des Harnstoffs wurden 5 g Harnstoffchlorid in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge (7,6 g) Benzyltolylamin bis zur völligen Verdunstung des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt. Das zurückgebliebene zähflüssige Oel wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung im Scheidetrichter wiederholt mit Wasser gewaschen.

Die ätherische Lösung, die den gebildeten Harnstoff enthalten sollte, hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein braunes Oel, das im Vacuumexsiccator nicht erstarrte. Da dasselbe nun stark chlorhaltig war und nach der Wiederholung des Versuches, das resultirende Oel wiederum nicht Cl-frei war, so konnte der Harnstoff auf diese Weise nicht rein erhalten werden, und es wurden deshalb zu seiner Darstellung die berechneten Mengen Harnstoffchlorid und Benzyltolylamin in wenig Alkohol gelöst und ca. 4 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bestand aus zwei Schichten; einer dickflüssigen, öligen und einer dünnflüssigen, alkoholischen. Nach der Verjagung des Alkohols wurde das zurückgebliebene Oel mit Wasser und Aether aufgenommen und mit ersterem im Scheidetrichter wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein dickflüssiges Oel, welches durch Reiben mit einem Glasstab in einen zähflüssigen Brei ver-

wandelt wurde. Derselbe erstarrte im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer festen Krystallmasse, aus welcher der Harnstoff nur äusserst schwierig rein und zwar nur durch Umkrystallisiren aus wenig Ligroin als ein in kleinen Krystallfragmenten krystallisirender Körper erhalten werden konnte. Schmp. 91—93°.

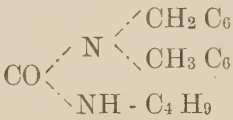
Der Harnstoff ist in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther leicht, schwerer dagegen in Ligroin löslich; fast unlöslich verhält er sich heissem Wasser gegenüber.

Analyse. N-Bestimmung.

0,1336 g Subst. lieferten 8,2 ccm N. Bar. 769 mm. Temp. 16°.

Gefunden:	Berechnet:
N 7,26%	6,5%.

Isobutylbenzyl-p-tolylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$.



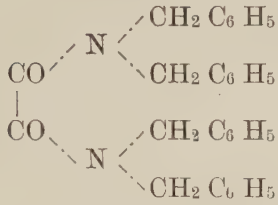
Bei der directen Einwirkung von Isobutylamin auf das Harnstoffchlorid findet eine äusserst lebhafte Reaction statt, wobei das Gemisch beider Flüssigkeiten zu einem festen Brei erstarrt. Derselbe wurde zur Entfernung des salzsauren Isobutylamins mit Wasser gewaschen, wonach ein bräunlich gelb gefärbtes Öl resultirte, welches erst nach monatelangem Stehen im Vacuumexsiccator erstarrte. Der Harnstoff ist ausserordentlich schwer rein zu erhalten, als einzig brauchbares Krystallisationsmittel erwies sich das Ligroin. Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform u. a. hinterlassen nach dem Verdunsten immer jenes oben erwähnte, schwer erstarrende Öl. Der Schmelzpunkt des Harnstoffs wurde als bei 41° liegend gefunden.

Analyse. N-Bestimmung.

0,2324 g Subst. gaben 19,9 ccm N. Bar. 760 mm. Temp. 22,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 9,72%.	9,46%.

Einwirkung von metallischem Natrium auf Dibenzylharnstoffchlorid. Tetrabenzyloxamid. $C_{30}H_{28}N_2O_2$.

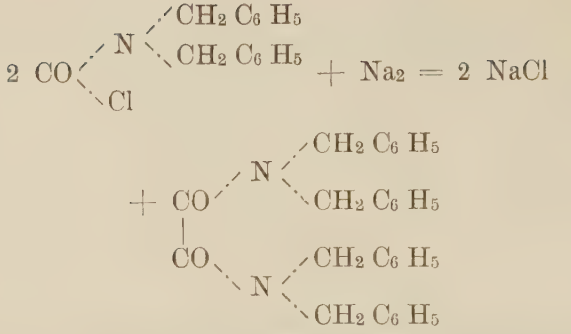


5 g (2 Mol.) Harnstoffchlorid wurden in einem kleinen Kolben in Benzol gelöst, die berechnete Menge (0,46 g 2 Mol.) fein granulirten Natriums hinzugefügt, und das Ganze am Rückflusskühler längere Zeit auf dem Wasserbad in gelindem Sieden erhalten. Anfänglich fand eine geringe Ausscheidung eines festen Körpers statt, welcher jedoch bald das Natrium mit einer festen Kruste überzog und so eine weitere Einwirkung des Harnstoffchlorides unmöglich machte.

Es wurde deshalb der Versuch wiederholt, nur dass an Stelle des Benzols wasserfreier Äther als Lösungsmittel angewandt wurde und dass der Kolbeninhalt, der durch ein sog. „Mohr'sches Ventil", wie solches in der Titrirmethode gebräuchlich ist, von der äussern atmosphärischen Luft abgesperrt war, einfach 24 Stunden lang sich selbst überlassen wurde.

Nach dieser Zeit hatte sich eine ziemlich beträchtliche Menge eines festen weissen Körpers ausgeschieden, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Äther leicht als Kochsalz erkannt werden konnte. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbes Öl, welches im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Nachdem das noch anhaftende Öl durch Pressen auf Thon von dem festen Körper getrennt war, wurde der letztere durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, gereinigt.

Der so erhaltene Körper kann, wie auch die Analyse bestätigte, als ein Tetrabenzyloxamid $C_{30}H_{28}N_2O_2$ aufgefasst werden und ist nach folgender Gleichung entstanden:



Das Tetrabenzyloxamid stellt einen in kleinen prismatischen Nadeln krystallisirenden Körper dar, dessen Schmelzpunkt bei 127—128° liegt, und der in Äther, Benzol, Eisessig und Alkohol löslich ist, dagegen von Ligroin und Wasser nicht aufgenommen wird.

Analyse. a) N-Bestimmung.

0,1334 g Subst. lieferten 7,5 ccm N. Bar. 764,5 mm Temp. 21°.

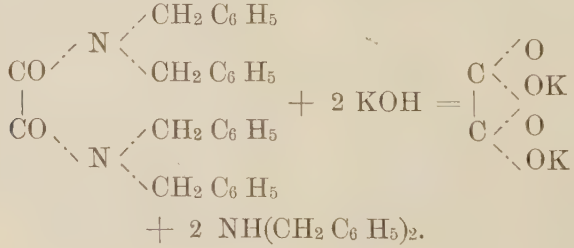
Gefunden:	Berechnet:
N = 6,4%	6,2%.

b) H- und C-Bestimmung.

0,147 g Subst. gaben 0,4305 g CO_2 und 0,0855 g H_2O = 0,1174 g C und 0,0095 g H.

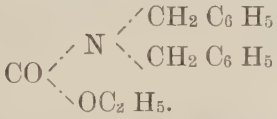
Gefunden:	Berechnet:
C = 79,8%	C = 80,3%
H = 6,43%	H = 6,2%.

Um den Körper noch näher als Derivat der Oxalsäure zu characterisiren, wurde derselbe 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit alkoholischer Kalilauge auf 180° erhitzt. Der Prozess musste nach folgender Gleichung verlaufen:

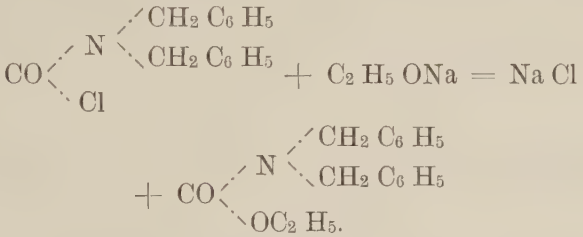


Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des ausgeschiedenen Dibenzylamins mit Äther geschüttelt und in der vom Äther abgehobenen wässrigen Lösung, die Oxalsäure durch Calciumchlorid und Essigsäure nachgewiesen.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dibenzylharnstoffchlorid. Dibenzylcarbaminsäureäthylester $C_{17}H_{19}NO_2$.



Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Harnstoffchlorid sollte ein Derivat der Carbaminsäure entstehen, nach der Gleichung:



Zur Darstellung des Körpers wurde folgendermassen verfahren:

5 g (1 Mol.) Harnstoffchlorid wurden in einer geräumigen Glasschale in einer überschüssigen Menge Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge (ca. 1,14 g = 1 Mol.) frisch bereiteten, durch einfaches Auflösen von Natrium in wasserfreiem Alkohol hergestellten, Natriumalkoholats versetzt. Beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad schied sich ein fester weisser Körper aus, welcher nach dem völligen Verdunsten des Alkohols durch Auswaschen mit Wasser entfernt wurde und leicht als Kochsalz erkannt werden konnte. Das gelblich gefärbte Öl, welches hiernach zurückgeblieben war, wurde längere Zeit im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen, woselbst dasselbe jedoch nicht erstarrte. Nachdem das Öl hierauf wiederholt im luftverdünnten Raum

fractionirt worden war, war es fast völlig farblos geworden und wurde so analysirt.

a) N-Bestimmung.

0,1069 g Subst. lieferten 5,6 ccm N. Bar. 746 mm Temp. 21,5 °.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,8 %	5,2 %.

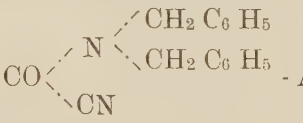
b) C- und H-Bestimmung.

0,1212 g Subst. gaben 0,3383 g CO_2 und 0,0814 g H_2O, entsprechend 0,0923 g C und 0,009 g H.

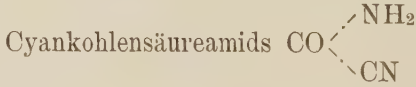
Gefunden:	Berechnet:
C = 76,07 %	C = 75,83 %
H = 7,42 %	H = 7,06 %.

Der so gewonnene Dibenzylcarbaminsäureäthylester stellt ein schwach gelblich gefärbtes, ölartiges Liquidum dar, das ohne Zersetzung destillirt werden kann und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht aufgenommen wird.

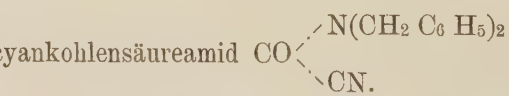
Einwirkung von Silbercyanid auf Dibenzylharnstoffchlorid. Dibenzylcyankohlensäureamid-Silbercyanid.



Die leichte Ersetzbarkeit des Cl-Atoms der Harnstoffchloride legte den Gedanken an einen Austausch desselben gegen die CN-Gruppe nahe. Es musste so ein Derivat des noch unbekannten



entstehen, und zwar das



Dasselbe ist mir in der That gelungen darzustellen, wenn es auch nicht isolirt werden konnte.

Meine Versuche waren folgende:

5 g Harnstoffchlorid wurden in viel Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge (ca. 1,3 g) fein gepulverten Cyankaliums bis zur Verdunstung des Alkohols auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem das Reactionsproduct mit Wasser ausgewaschen war, erwies sich das resultirende Öl als stark chlorhaltig und da es auch nach einer Wiederholung des Versuches nicht Cl-frei erhalten werden konnte, dasselbe auch im Exsiccator nicht erstarrte, so wurde bei einem neuen Versuche statt des Cyankaliums, Cyansilber angewandt und nun folgendermassen verfahren:

5 g Harnstoffchlorid wurden in einem kleinen Kolben in viel Alkohol gelöst, und die berechnete Menge (2,6 g 1 Mol.) Cyansilber hinzugefügt. Der Kolben wurde mit einem langen Kühlrohr versehen und ca. 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Da nach dieser Zeit ebenso wie nach dem Erhitzen von weiteren 2 Stunden, die über dem Chlor- resp. Cyansilber stehende alkoholische Lösung immer noch einen bedeutenden Gehalt an Chlor zeigte, so wurde noch etwas Cyansilber hinzugefügt und weiter erhitzt. Dieses letztere wurde so lange fortgesetzt, bis die alkoholische Lösung keinen oder doch nur einen geringen Gehalt an Chlor am Kupferoxydspahn erkennen liess, was nach ungefähr 8stündigem Erhitzen erreicht war.

Nachdem die Reaction, die unter ziemlich bedeutender Blausäureentwicklung vor sich gegangen, beendigt war, wurde die alkoholische Lösung von dem ausgeschiedenen AgCl getrennt, dasselbe mit etwas heissem Alkohol ausgewaschen, und die alkoholische Lösung zur allmäligen Verdunstung stehen gelassen. Aus derselben schied sich nach einiger Zeit ein schön krystallinischer Körper aus, welcher durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde, und der also das verlangte Cyanid vorstellen sollte. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung dieses Körpers sollte jedoch bald etwas anderes lehren.

Es lieferten nämlich

0,0923 g Subst. 0,1784 g CO_2 und 0,0374 g H_2O, entsprechend

0,0487 g C und 0,0041 g H, oder prozentuarisch 52.75% C und 4,5% H, während die Theorie für $C_{16}H_{14}N_2O$, C = 76,8% und H = 5,6% verlangt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1218 g Subst. lieferten 11,5 ccm N. Bar. 762 mm Temp. 17,5°

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:
11,004%	11,2%.

Während der gefundene Stickstoffgehalt also ungefähr dem berechneten entsprach, so zeigten doch die Zahlen der Kohlenwasserstoffbestimmung eine derartige Verschiedenheit von denjenigen des gewünschten Cyanides, dass der Prozess in ganz anderm Sinne verlaufen sein musste. Vor allem war der geringe Kohlenstoffgehalt befremdlich, welcher entweder durch ungewöhnlich hohen Sauerstoffgehalt der Substanz oder durch Zerstörung des Benzolkerns zu erklären war. Keines von beiden war recht wahrscheinlich; schliesslich konnte der Körper aber noch Silber enthalten.

Zur näheren Untersuchung wurde etwas von demselben auf dem Platinblech erhitzt. Unter Entwicklung eines penetranten Blausäuregeruches verbrannte die Substanz und hinterliess auf dem Platinblech einen schwarzen Rückstand, der, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure eine weisse Trübung erzeugte, welche durch Zusatz von Ammoniak wieder verschwand. Damit war nachgewiesen, dass die entstandene Verbindung silberhaltig war, und es wurde dieselbe deshalb einer Silberbestimmung unterworfen.

0,1552 g Subst. gaben 0,0458 g Ag oder prozentuarisch 28,86%.

Es lag darum die Vermutung nahe, dass hier eine Doppelverbindung entstanden war; und in der That stimmten die gefundenen Zahlen genau auf ein Dibenzylcyankohlensäureamid-Silbercyanid $CO\langle^{N(CH_2C_6H_5)_2}_{CN} - AgCN$.

Gefunden:	Berechnet:
C = 52,75%	C = 53,12%
H = 4,5%	H = 3,6%
N = 11,004%	N = 10,93%
Ag = 28,86%	Ag = 28,13%.

Dasselbe stellt einen in kleinen prismatischen Nadeln krystallisirenden Körper dar, dessen Schmelzpunkt bei 165 bis 167° liegt. Er löst sich nur in Alkohol und teilweise in Wasser, ist dagegen unlöslich in Äther, Benzol, Eisessig (fast) und Ligroin. Längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, wird er, ähnlich den meisten Silberverbindungen, geschwärzt.

Nach diesen Ergebnissen schien der Versuch geboten, die Isolirung des Harnstoffcyanides aus seiner Doppelverbindung anzustreben.

Zu dem Ende wurde in die alkoholische Lösung des Doppelcyanides H_2S eingeleitet, bis eine Abscheidung von schwarzem Silbersulfid nicht mehr wahrzunehmen war. Während der Reaction war starker Blausäuregeruch aufgetreten. Die filtrirte klare alkoholische Lösung liess nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols ein gelblich gefärbtes Öl und einen krystallinischen Körper zurück, welche beide beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterliessen, also Ag-frei waren. Beide Körper wurden verbrannt, aber keiner stimmte betreffs seines Stickstoffgehaltes auch nur entfernt auf das erwartete Harnstoffcyanid:

Analysen. a) Fester Körper.

0,0924 g Subst. gaben 4,7 ccm N. Bar. 773 mm Temp. 16°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,05%	11,2%.

b) Öl.

0,1545 g Subst. gaben 7,6 ccm N. Bar. 766,5 mm Temp. 14,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,8%	11,2%.

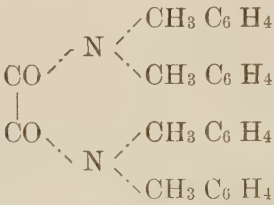
Wahrscheinlich hatte sich das zuerst gebildete Cyanid im Moment des Entstehens sofort mit dem Alkohol umgesetzt, nach folgender Gleichung:

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} CH_2\,C_6\,H_5 \\ CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases} \\ CN \end{cases} + C_2\,H_5\,OH = HCN + CO\begin{cases} N(CH_2\,C_6\,H_5)_2 \\ OC_2\,H_5, \end{cases}$$

wenigstens stimmte der Stickstoffgehalt des Öles auf das Urethan, welches 5,2% Stickstoff verlangt.

Auf eine nähere Untersuchung des festen Körpers konnte, da derselbe nur in sehr geringer Menge gebildet war, nicht eingegangen werden.

Einwirkung von Natrium auf Ditolylharnstoffchlorid. Tetratolyloxamid. $C_{30}H_{28}N_2O_2$.



Zur Gewinnung des Tetratolyloxamids wurde folgendermassen verfahren:

5 g Harnstoffchlorid wurden in absolut wasserfreiem Äther gelöst und mit der berechneten Menge (0,46 g) fein granulirten Natriums versetzt. Das Ganze wurde in einem kleinen Kolben, der mit einem sog. Mohr'schen Ventil verschlossen war, ca. 3—4 Tage stehen gelassen. Darauf wurde die ätherische Lösung durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Kochsalz getrennt und bis zur Verdunstung des Äthers bei Seite gestellt. Es hinterblieb ein schön krystallinischer Körper, der durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Das Tetratolyloxamid stellt einen in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper dar, dessen Schmelzpunkt bei 100—101,5° liegt und der in Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig und Ligroin löslich ist, dagegen von Wasser nicht aufgenommen wird.

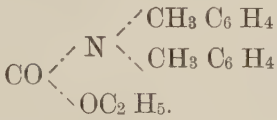
Nachdem das Oxamid 3 Stunden mit alkoholischer Kalilauge im Einschlussrohr auf 180° erhitzt war, konnte die Oxalsäure nach bekannter Methode nachgewiesen werden.

Analyse. C- und H-Bestimmung.

0,1145 g Subst. gaben 0,3355 g CO_2 und 0,0666 g H_2O = 0,0915 g C und 0,0075 g H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 79,9%	C = 80,3%
H = 6,5%	H = 6,2%.

Verhalten von Natriumalkoholat zu Ditolylharnstoffchlorid. Ditolylcarbaminsäureäthylester. $C_{17}H_{19}NO_2$.



Um das Ditolyläthylurethan zu erhalten, wurden 5 g Harnstoffchlorid in einer Glasschale in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge (1,14 g) frisch bereiteten Natriumalkoholats auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Sofort nach Zusatz des Alkoholats begann eine lebhafte Ausscheidung von Kochsalz; dasselbe wurde nach Beendigung der Reaction durch Auswaschen mit Wasser entfernt, und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Das so dargestellte Ditolyläthylurethan bildet einen in wunderbar gleichmässig ausgebildeten rhombischen Blättchen, welche teilweise die Grösse eines Centimeters hatten, krystallisirenden Körper, dessen Schmelzpunkt bei 60—62° liegt, und der sich leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig und siedendem Ligroin löst.

Analyse C- und H-Bestimmung.

0,1437 g Subst. gaben 0,0959 g H_2O und 0,4019 g CO_2
0,0108 g H und 0,1096 g C.

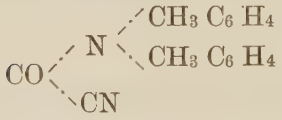
Gefunden:	Berechnet:
C 76,2%	C 75,8%
H = 7,51%	H = 7,06%

N-Bestimmung.

0,1153 g Subst. lieferten 5,7 ccm N. Bar. 749,5 mm Temp. 21°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,6%	5,2%.

Einwirkung von Silbercyanid auf Ditolylharnstoffchlorid. Ditolylcyankohlensäureamid - 2 Silbercyanid.



Der Versuch, die Einwirkung von Cyansilber auch auf das Ditolylharnstoffchlorid auszudehnen, schien nach den Ergebnissen der Wechselwirkung zwischen Silbercyanid und Dibenzylharnstofichlorid interessant; vielleicht war hier eine Isolirung des Harnstoffcyanides zu ermöglichen.

Bei Ausführung des Versuches wurden 5 g Harnstoffchlorid in Alkohol gelöst und mit einer überschüssigen Menge (ca. 5,2 g) Cyansilber in einem kleinen Kolben, der mit einem langen Rückflusskühlrohr versehen war, ca. 6—8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaction ging unter Blausäureentwicklung vor sich, wenngleich dieselbe auch geringer war, als bei dem analogen Versuch mit Dibenzylharnstoffchlorid.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde das ausgeschiedene Chlorsilber, resp. das unangegriffen gebliebene Cyansilber von der alkoholischen Lösung mittelst Filtrirens getrennt, und die aus der letzteren, nach der Verdunstung des Alkohols zurückgebliebenen Krystalle, durch Waschen mit wenig wasserfreiem Äther von Spuren unzersetzten Harnstoffchlorides befreit.

Der resultirende Körper hinterliess beim Erhitzen auf dem Platinblech einen Rückstand, welcher leicht als aus metallischem Silber bestehend, nachgewiesen werden konnte.

Die erhaltenen Krystalle wurden analysirt:

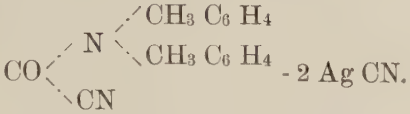
C- und H-Bestimmung.

0,1347 g Subst. gaben 0,0399 g H_2O und 0,2078 g CO_2, entsprechend 0,0044 g H und 0,0567 g C, oder in Prozenten C = 42,09% und H = 3,28%.

Ag-Bestimmung.

0,0842 g Subst. gaben 0,0352 g Ag, entsprechend 41,8%.

Es repräsentirt der erhaltene Körper mithin eine Doppelverbindung von Ditolylcyankohlensäureamid mit 2 Mol. Silbercyanid:



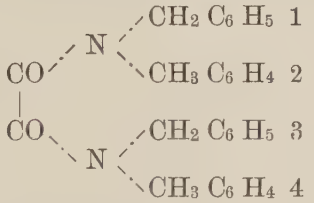
Gefunden:	Berechnet:
C = 42,09%	C = 41,7%
H = 3,28%	H = 2,7%
Ag = 41,8%	Ag = 41,7%

Dieselbe krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, die bei 103° zu schmelzen beginnen, und sich bei höherem Erhitzen allmälig zersetzen. Am Licht schwärzt sich die Verbindung nach und nach.

Bemerkenswert scheint es, dass der Körper nur bedingungsweise zu entstehen scheint, denn trotzdem der Versuch ca. 6mal wiederholt worden ist, gelang es doch nicht, die Doppelverbindung zum zweiten Mal zu erhalten.

Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid und Natrium.

Dibenzyl-(1,3)-ditolyl-(2,4)-oxamid $C_{30}H_{28}N_2O_2$.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 5 g Harnstoffchlorid in wasserfreiem Äther gelöst und mit der berechneten Menge (0,46 g) fein granulirten Natriums in einem mit Mohr'schen Ventil verschlossenen Kolben ca. 8 Tage stehen gelassen. Da die über dem ausgeschiedenen Kochsalz stehende ätherische Lösung nach dieser Zeit immer noch einen Gehalt an Chlor zeigte, so wurde der Kolbeninhalt noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, wonach keine Cl-Reaction mehr bemerkbar war.

Nachdem das Kochsalz von der ätherischen Lösung durch Filtriren getrennt war, wurde aus der letzteren nach Verdunstung des Athers ein braunes Öl erhalten, welches im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrte. Eine Analyse desselben zeigte folgendes Resultat:

0,2584 g Subst. gaben 0,7364 g CO_2 und 0,1516 g H_2O, entsprechend 0,2008 g C und 0,0157 g H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 78,2%	C = 80,3%
H = 6,07%	H = 6,2%.

N-Bestimmung.

0,1539 g Subst. gaben 8,3 ccm N. Bar. 750,5 mm. Temp. 19,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,13%	6,2%.

Die gefundenen Zahlen liessen erkennen, dass das Oxamid nicht ganz rein war, und es wurde dasselbe deshalb zwecks Reinigung im Vacuum fractionirt und das Destillat analysirt.

C- und H-Bestimmung.

a) 0,2396 g Subst. gaben 0,7293 g CO_2 und 0,1592 g H_2O, entsprechend 0,1986 g C und 0,0177 g H.

Gefunden:

C = 83,00%

H = 7,39%.

b) 0,1518 g Subst. gaben 0,46 g CO_2 und 0,1048 g H_2O, entsprechend 0,1262 g C und 0,0116 g. H.

Gefunden:

C = 83,1%

H = 7,6%.

c) N-Bestimmung.

0,276 g Subst. gaben 14,8 ccm N. Bar. 763 mm. Temp. 17°.

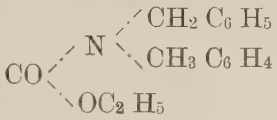
Gefunden:

N = 6,2%.

Es war also durch das Destilliren schon jedenfalls eine teilweise Zersetzung des Oxamids eingetreten, und da andere Mittel, dasselbe rein zu erhalten, nicht zu Gebote standen, so wurde das Öl, um es zweifellos als Derivat der Oxalsäure erkennen zu lassen, durch ca. 3stündiges Erhitzen im Einschluss-

rohr mit alkoholischer Kalilauge auf 180°, verseift. Und in der That konnte nach dem Verdunsten des Alkohols und nach dem Behandeln des Rückstandes mit Wasser, in der wässrigen Lösung die Oxalsäure durch Calciumchlorid und Essigsäure leicht nachgewiesen werden.

Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid und Natriumalkoholat.
Benzyl-p-tolyläthylurethan $C_{17}H_{19}NO_2$.



Zur Gewinnung des Benzyl-p-tolylcarbaminsäureäthylesters wurde wie folgt verfahren:

5 g Harnstoffchlorid wurden in einer Glasschale in Alkohol gelöst und mit einer überschüssigen Menge frisch bereiteten Natriumalkoholats längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, indem der verdunstete Alkohol zuweilen durch neuen ersetzt wurde.

Das Reactionsproduct wurde nach Verjagung des Alkohols mit Wasser aufgenommen und so lange damit gewaschen, bis sämmtliches Kochsalz entfernt war. Darauf wurde der Rückstand in Äther gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultirte ein dunkelbraun gefärbtes Öl, welches im evacuirten Schwefelsäureexsiccator nicht fest wurde. Ein Teil desselben wurde deswegen im luftverdünnten Raume fractionirt, und das Destillat, welches aus einer bräunlich gelben, ölartigen Flüssigkeit bestand und welches einen etwas stechenden, wenn auch nicht gerade unangenehmen Geruch besass, einer Kohlenwasserstoff bestimmmung unterworfen.

0,2184 g Subst. lieferten 0,5982 g CO_2 und 0,1298 g H_2O, entsprechend 0,1631 g. C und 0,0144 g H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 74,68%	C = 75,83%
H = 6,59%	H = 7,06%.

Die gefundenen Zahlen deuteten entweder auf eine Unreinheit oder auf eine durch das Fractioniren eingetretene Zersetzung des Präparates hin, und es wurde deshalb das durch Einwirkung des Alkoholats auf das Harnstoffchlorid gewonnene Öl, direkt analysirt.

0,2808 g Subst. gaben 0,6804 g CO_2 und 0,1825 g H_2O — 0,1856 g C und 0,02002 g H.

Gefunden:

C = 66,09%
H = 7,2%.

Diese Zahlen passten sich jedoch, namentlich bezüglich des Kohlenstoffgehaltes, noch weniger den berechneten an, sodass schliesslich das zuerst erhaltene Öl wiederholt fractionirt wurde, um dann, nachdem es einen Tag im Exsiccator gestanden hatte, verbrannt zu werden.

CH-Bestimmung.

0,1005 g Subst. gaben 0,2805 g CO_2 und 0,0694 g H_2O, entsprechend 0,0768 g C und 0,0077 g H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 76,61%	C = 75,83%
H = 7,66%	H = 7,06%

N-Bestimmung.

0,133 g Subst. lieferten 6,7 ccm N. Bar. 769,5 mm. Temp. 20,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,8%	5,2%.

Es stellte somit dieses wiederholt destillirte Öl das gewünschte Benzyl-p-tolyläthylurethan dar. Dasselbe bildet ein bräunlich gefärbtes, ölartiges Liquidum, welches sich ohne Zersetzung destilliren lässt und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht aufgenommen wird.

Verhalten von Silbercyanid zu Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid.

Um die Einwirkung des Cyansilbers, die bei dem Dibenzyl- und Ditolylharnstoffchlorid so interessante Doppelverbindungen ergeben hatte, auch bezüglich des Benzyl-p-tolylharnstoffchlorids

zu studiren, wurden 5 g des letzteren in Alkohol gelöst und mit einer überschüssigen Menge Silbercyanid (ca. 3,5 g) ungefähr 8 Stunden in einem kleinen, mit Rückflusskühlrohr versehenen Kolben, auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das Chlor- resp. Cyansilber von der alkoholischen Lösung getrennt, und das erste mit etwas heissem Alkohol ausgewaschen war, wurde das nach dem Verdunsten des Alkohols resultirende chlorfreie Öl, welches im Vacuumexsiccator nicht erstarrte, analysirt, und zwar gaben

a) 0,2579 g Subst. 0,7127 g CO_2 und 0,1663 g H_2O, entsprechend 0,1944 g C und 0,0185 g H.

Gefunden:	Berechnet auf $CO\langle^{NR_2}_{CN}$
C = 76,8%	C = 75,3%
H = 5,6%	H = 7,1%

b) 0,1211 g Subst. 6,5 ccm Bar. 759 mm. Temp. 16°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,27%	11,2%.

Aus der Stickstoffbestimmung, die als besonders characteristisch für das Cyanid angesehen werden muss, ging zur Evidenz hervor, dass dasselbe entweder überhaupt nicht entstanden oder dass das hier vorliegende Öl nicht rein war. Da der Körper ohne Rückstand auf dem Platinblech zu hinterlassen, verbrannte, also Silber nicht enthielt, so wurde er jetzt zur eventuellen Reinigung im starken Vacuum fractionirt und alsdann abermals verbrannt.

a) C u. H-Bestimmung.

0,2615 g Subst. gaben 0,7172 g CO_2 und 0,1686 g H_2O, entsprechend 0,1956 g C und 0,0187 g H.

Gefunden:

C = 74,7%

H = 7,18%

b) N-Bestimmung.

0,1993 g Subst. gaben 11,7 ccm N. Bar. 738 mm. Temp. 18,5°.

Gefunden:

N = 6,59%

Es war also klar, dass der Körper auf diese Art entweder überhaupt nicht entstanden, oder dass das gewünschte Cyanid nicht beständig war, sodass das erhaltene Öl aus einem oder mehreren Zersetzungsproducten desselben bestand.

Es wurde bei einem neuen Versuch so verfahren, dass 5 g Harnstoffchlorid in Alkohol gelöst, mit einem noch grösseren, als zuerst angewandten Überschuss von Silbercyanid versetzt und im Einschlussrohr zunächst ca. 12 Stunden auf 100° erhitzt wurden. Da nach dem Öffnen des Rohres eine Probe der alkoholischen Lösung immer noch einen Gehalt an Chlor zeigte, was auf noch unzersetztes Harnstoffchlorid hindeutete, so wurde das erstere wieder zugeschmolzen und noch weitere 4 Stunden auf 160—170° erhitzt. Darauf wurde die alkoholische Lösung von dem Chlor- resp. Cyansilber getrennt, und das nach dem Verdunsten des Alkohols resultirende Öl, welches weder Silber noch Chlor enthielt, im starken Vacuum fractionirt. Eine Stickstoffbestimmung des Destillates zeigte, dass auch bei diesem eben beschriebenen Verfahren das verlangte Harnstoffcyanid nicht entstanden war. Es lieferten nämlich:

0,1545 g Subst. 7,6 ccm N. Bar. 766,5 mm. Temp. 14,5°.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,8%	11,2%

Mithin war irgend ein einheitliches Reactionsproduct zwischen Silbercyanid und Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid nicht zu bekommen, was die Schwerfälligkeit der Reaction dieses Harnstoffchlorides gegenüber dem Dibenzyl- und Ditolylharnstoffchlorid besonders deutlich erkennen lässt. Auf diesen letzteren Umstand werde ich weiter unten zurückkommen.

Versuch zur Reaction zwischen Dibenzylharnstoffchlorid und Natriumurethan.

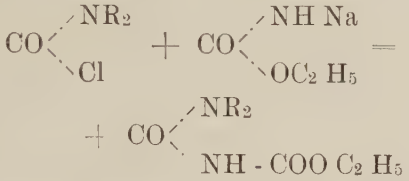
Das Natriumurethan, $CO\begin{cases} NH - Na \\ OC_2H_5 \end{cases}$, wurde zuerst von

Friedrich Kraft[1]) dargestellt und sein Verhalten zu verschiedenen chemischen Verbindungen untersucht.

Die leichte Beweglichkeit des Cl-Atoms der Harnstoffchloride legte den Gedanken nahe, dass die letzteren auch mit Natriumurethan reagiren würden, wobei substituirte Allophansäureester hätten entstehen müssen:

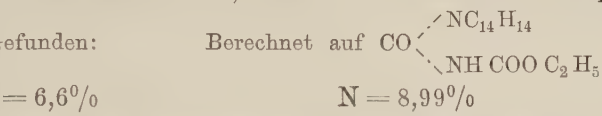
$$CO\begin{cases} NR_2 \\ Cl \end{cases} + CO\begin{cases} NH\,Na \\ OC_2\,H_5 \end{cases} = Na\,Cl$$

$$+ CO\begin{cases} NR_2 \\ NH - COO\,C_2\,H_5 \end{cases}$$



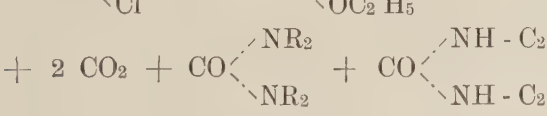
Der Versuch wurde in der Weise angestellt, dass 5 g (1 Mol.) Dibenzylharnstoffchlorid mit 1,8 g (1 Mol.) Natriumurethan ohne jedes Lösungsmittel $3^1/_2$ Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 100^0 erhitzt wurden. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen, und das zurückgebliebene Öl in Alkohol gelöst. Aus der Lösung schied sich ein in hexagonalen Säulen krystallisirender Körper aus, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 84—85° schmolz.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:
0,18 g Subst. lieferten 10,2 ccm N. Bar. 764 mm. Temp. 18°



Gefunden:	Berechnet auf $CO\begin{cases} NC_{14}H_{14} \\ NH\,COO\,C_2\,H_5 \end{cases}$
N = 6,6%	N = 8,99%

Es war also der erwartete Körper auf diese Art nicht entstanden. In der That ist die Reaction jedenfalls so vor sich gegangen, dass je 2 Moleküle der Agentien auf einander eingewirkt haben und Tetrabenzylharnstoff und symm. Diäthylharnstoff gebildet haben, nach der Gleichung:



$$2\,CO\begin{cases} NR_2 \\ Cl \end{cases} + 2\,CO\begin{cases} NH - Na \\ OC_2\,H_5 \end{cases} = 2\,Na\,Cl$$

$$+ 2\,CO_2 + CO\begin{cases} NR_2 \\ NR_2 \end{cases} + CO\begin{cases} NH - C_2\,H_5 \\ NH - C_2\,H_5 \end{cases}$$

---

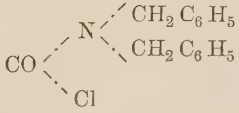
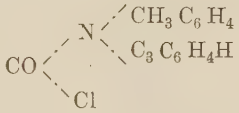
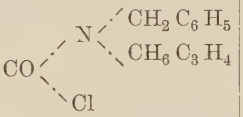
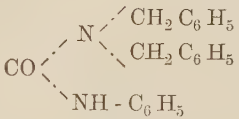
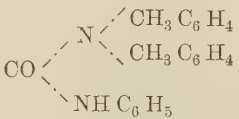
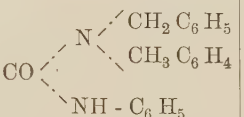
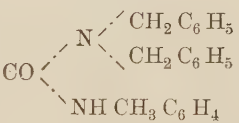
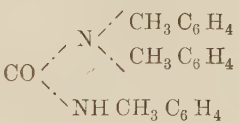
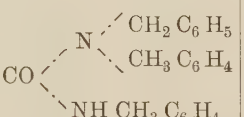
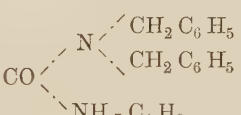
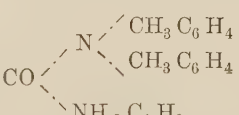
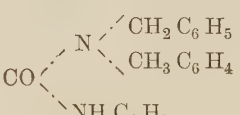
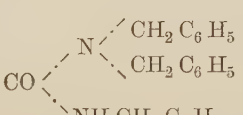
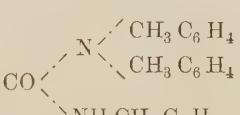
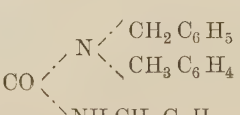
[1]) Ber. chem. Ges. 23,2785.

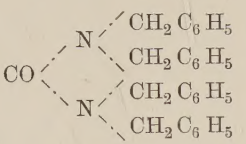
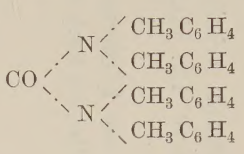
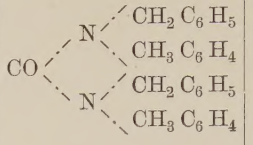
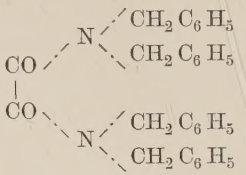
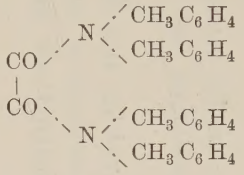
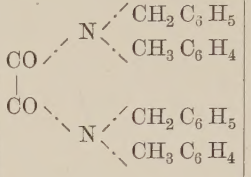
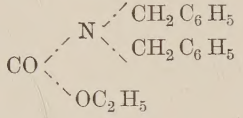
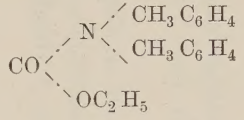
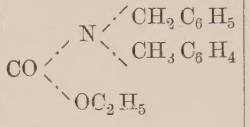
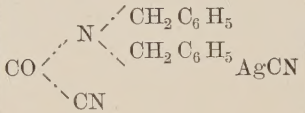
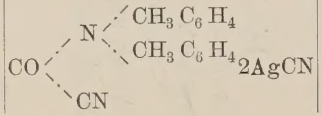
Für die Annahme dieser Reaction spricht erstens der Umstand, dass in dem Versuchsrohr beim Öffnen Druck enthalten war, herrührend von der entstandenen Kohlensäure und zweitens die Thatsache, dass der auf die bereits früher beschriebene Methode, durch Einwirkung von Dibenzylamin auf Dibenzylharnstoffchlorid dargestellte Tetrabenzylharnstoff, denselben Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform, wie der bei der Reaction zwischen Dibenzylharnstoffchlorid und Natriumurethan erhaltene Körper zeigt. Auch die Stickstoffbestimmung deutet auf den Tetrabenzylharnstoff hin, da derselbe 6,5% Stickstoff verlangt. Der bei der Reaction entstandene symm. Diäthylharnstoff ist jedenfalls beim Auswaschen des Reactionsproductes mit Wasser, mit in Lösung gegangen.

Allgemeine Bemerkungen.

Werfen wir nun noch zum Schluss einen kurzen Rückblick auf die drei Harnstoffchloride, so werden wir finden, dass betreffs der Reactionsfähigkeit das Dibenzylharnstoffchlorid oben an steht, während das Ditolylharnstoffchlorid die zweite Stelle einnimmt. Am schwerfälligsten zeigte sich das Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid, was sich besonders, wie schon oben erwähnt, in seinem Verhalten zu Cyansilber zu erkennen giebt. Im allgemeinen ist die schwere Reactionsfähigkeit des letztgenannten Harnstoffchlorides nicht weiter auffällig und lässt sich durch das Vorhandensein zweier verschiedener, wenn auch isomerer aromatischer Kerne erklären.

Es sei mir noch gestattet, in folgender Tabelle die aus den drei Harnstoffchloriden erhaltenen Körper bezüglich ihres Schmelzpunktes zu vergleichen. Man wird finden, dass die aus dem Ditolylharnstoffchlorid erhaltenen Harnstoffe mit einer Ausnahme den höchsten, die aus dem Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid derivirenden ebenfalls nur mit einer und zwar derselben Ausnahme, den niedrigsten Schmelzpunkt haben.

Agens	Dibenzylharnstoffchlorid	Schmp.	Ditolylharnstoffchlorid	Schmp.	Benzyltolyl-harnstoffchlorid	Schmp.
		Öl		102-103,5°		Öl
Anilin		126-128°		135-136°		111-113°
p. Toluidin		168-169°		188-189°		115°
Isobutylamin		108-109°		118-119°		41°
Benzylamin		119-120°		136-137°		83-85°

Agens	Dibenzylharnstoffchlorid	Schmp.	Ditolylharnstoffchlorid	Schmp.	Benzyltolyl-harnstoffchlorid	Schmp.
Dibenzyl-, Ditolyl-, Benzyltolyl-amin		85°		78-80,5°		91-93°
Oxamide		127-128°		100-101°		Öl
Urethane		Öl		60-62°		Öl
Cyanide		165-167°		103°	— —	—

Die Untersuchungen zu der vorstehenden Arbeit wurden in Berlin in dem Laboratorium des Herrn Dr. Kühn ausgeführt.

Herrn Dr. Kühn, welcher sich für die Förderung dieser Arbeit angelegentlichst interessierte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.